

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056681 A1

(51) 国際特許分類⁷:
C08K 3/00, 5/367, 5/07, 5/17

C08L 77/06,

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018203

(22) 国際出願日: 2004年12月7日 (07.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:
特願2003-409801 2003年12月9日 (09.12.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小笠原英人 (OGA-SAWARA, Hideto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR LIGHT REFLECTOR AND LIGHT REFLECTOR

(54) 発明の名称: 反射板用樹脂組成物および反射板

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a polyamide resin composition that excels in mechanical strength and heat resistance of molding and in adherence to sealing resins such as an epoxy resin and that does not pose any problem in use in precision insert molding items, and provide a light reflector that in the use of the above resin composition as the light reflector, realizes a reduced drop of light reflectance. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a specified polyamide resin composition comprising polyamide resin (A), inorganic filler (B) and white pigment (C) whose molding excels in mechanical strength and heat resistance; and also provided a polyamide resin composition further loaded with specified ultraviolet absorber (D) or ultraviolet absorber (D) plus hindered amine compound (E), which polyamide resin composition when used as a light reflector, realizes a reduced drop of light reflectance. Furthermore, there is provided a light reflector formed from the resin composition.

(57) 要約: [課題]本発明は、成形物の機械強度、耐熱性、エポキシ樹脂等の封止用樹脂との密着性に優れ、しかも精密なインサート成形したのに使用上の問題がないポリアミド樹脂組成物を提供する。また該樹脂組成物を反射板として使用した際に、光の反射率の低下が少ない反射板を提供することにある。[解決手段]ポリアミド樹脂(A)、無機充填材(B)および白色顔料(C)を含む特定のポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形物が、機械強度、耐熱性に優れ、さらに特定の紫外線吸収剤(D)または、紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)を添加することで、反射板として使用した際の光の反射率の低下が少ない、ポリアミド樹脂組成物、該樹脂組成物から形成される反射板を提供することができる。

WO 2005/056681 A1

明 細 書

反射板用樹脂組成物および反射板

技術分野

[0001] 本発明は反射板に適した樹脂組成物および該樹脂組成物から形成される反射板に関する。さらに詳しくは、ポリアミド樹脂と、無機充填材および白色顔料を含み、反射率、耐熱性、機械的特性、封止用樹脂との密着性に優れるとともに、インサート成形に好適であり、また屋内および屋外にて反射板として使用した際に、使用時間の経過にともなう光の反射率の低下が少ない、反射板に適したポリアミド樹脂組成物および、該樹脂組成物から形成される反射板に関する。

背景技術

[0002] 光を効率的に利用するため反射板は種々の局面で利用されているが、近年、光源の半導体化(半導体レーザー、発光ダイオード(以下LEDと言う))による光源の小型化、装置の小型化が進み、反射板に対しては機械的強度のみならず、耐熱性が良好で、精密に成形できることが要求されている。特に、高反射率の反射板を得るには特殊なインサート成形も行われており、そのような用途に利用できる樹脂組成物が要求されている。

[0003] この分野では、従来LCP(液晶ポリマー)や耐熱ポリアミド樹脂が使用されてきた。LCPは耐熱性と耐光性および成形時の流動性に優れているが、反射板に発光ダイオードを設置した後に樹脂で封止する際に使用されるエポキシ樹脂等の封止用樹脂との密着性が悪いという問題を有している。

[0004] 特許文献1, 2には、1, 9-ジアミノノナンからなるポリアミド樹脂に無機充填材を配合してなる反射板用樹脂組成物が提案されている。しかしながら、封止用樹脂との密着性に問題がある。また特許文献4には平均粒径が2 μ m以下の無機充填材を含むポリアミド樹脂組成物が、特許文献5にはチタン酸カリウム纖維および／またはワラストナイトを添加したポリアミド樹脂が開示されている。しかしながら、成形時に十分な剛性が得られずインサート成形したものに使用上の問題がある。また特許文献3, 6, 7には、特定の光安定剤を添加してなる、成形品の変色が少ないポリアミド樹脂が開示

されている。しかしながら、成形時に金型付着物を生じることから生産性の面に問題がある。

特許文献1:WO 03/085029

特許文献2:特開平7-228776号公報

特許文献3:特開2004-75994号公報

特許文献4:特開2000-204244号公報

特許文献5:特開2002-294070号公報

特許文献6:特開2001-115014号公報

特許文献7:特開2001-115015号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、成形物の機械強度、耐熱性に優れ、しかも精密なインサート成形したものに使用上の問題がないポリアミド樹脂組成物を提供する。また該樹脂組成物から形成される、反射板として使用した際に、使用時間の経過にともなう光の反射率の低下が少ない反射板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、このような状況に鑑みて鋭意検討した結果、ポリアミド樹脂(A)、無機充填材(B)および白色顔料(C)からなる特定のポリアミド樹脂組成物からなる成形物が、機械強度、耐熱性に優れ、精密なインサート成形したものに使用上の問題がないこと。さらに特定の紫外線吸収剤(D)または、紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)を添加することで、屋内および屋外にて反射板として使用した際に、使用時間の経過にともなう反射板の光の反射率の低下が少ないことを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち本発明は、

(1) (i) テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位30~100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0~70モル%、および/または炭素原子数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0~70モル%からなるジカルボン酸成分単位(a-1) (但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は100モル%である)と

、(ii)ジアミン成分単位として、炭素原子数4～20の直鎖脂肪族ジアミン成分単位および／または炭素原子数4～20の側鎖を有する脂肪族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位(a-2)100モル%からなるポリアミド樹脂(A)30～80質量%、無機充填材(B)10～60質量%および白色顔料(C)5～50質量%を含む樹脂組成物であり、該樹脂組成物を射出成形した成形物の130°Cの曲げ弾性率が4500MPa～12000MPaであるポリアミド樹脂組成物を提供する。

[0008] (2) (i)テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位30～100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～70モル%、および／または炭素原子数4～20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%からなるジカルボン酸成分単位(a-1)(但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は100モル%である)と、(ii)ジアミン成分単位として、炭素原子数4～20の直鎖脂肪族ジアミン成分単位および／または炭素原子数4～20の側鎖を有する脂肪族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位(a-2)100モル%からなるポリアミド樹脂(A)30～80質量%、無機充填材(B)10～60質量%および白色顔料(C)5～50質量%を含む樹脂組成物であり、該樹脂組成物が、窒素雰囲気下、温度340°Cで10分間保持した場合の加熱質量減少率が50質量%以下である紫外線吸収剤(D)または、紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物を提供する。

(3) 上記ポリアミド樹脂組成物から形成される、反射板、発光ダイオード素子用反射板を提供することである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い光反射率、光安定性を有し、また封止用樹脂との密着性が良好であり、しかもエポキシ樹脂等の封止用樹脂によるLEDのセット工程、半田リフロー工程などの後工程での問題が発生しない、インサート成形したフープ材と樹脂からなる反射板成形品を得ることができるポリアミド樹脂組成物および該樹脂組成物から形成される反射板を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0011] [ポリアミド樹脂(A)]

本発明で使用するポリアミド樹脂(A)は、ジカルボン酸成分単位(a-1)とジアミン成分単位(a-2)からなる。

[0012] [ジカルボン酸成分単位(a-1)]

本発明で使用するポリアミド樹脂(A)を構成するジカルボン酸成分単位(a-1)は、テレフタル酸成分単位30～100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～70モル%、および／または炭素原子数4～20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%からなることが好ましい。このうちテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位としては、例えばイソフタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびこれらの組み合せが好ましい。

また、脂肪族ジカルボン酸成分単位は、その炭素原子数を特に制限するものではないが、炭素原子数は4～20、好ましくは6～12の脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、特にアジピン酸が好ましい。

[0013] また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位を100モル%とするとき、テレフタル酸成分単位は、30～100モル%、好ましくは40～100モル%、さらに好ましくは40～80モル%の量で含有され、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位は0～70モル%、好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは20～60モル%の量で含有され、および／または炭素原子数4～20、好ましくは6～12の脂肪族ジカルボン酸成分単位は、0～70モル%、好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは20～60モル%の量で含有されることが好ましい。

[0014] また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位(a-1)として、上記のような構成単位とともに、少量、例えば10モル%以下程度の量の多価カルボン酸成分単位が含まれても良い。このような多価カルボン酸成分単位として具体的には、トリメリット酸およびピロメリット酸等のような三塩基酸および多塩基酸を挙げることができる。

[ジアミン成分単位(a-2)]

本発明で使用するポリアミド樹脂(A)を構成するジアミン成分単位(a-2)は、直鎖および／または側鎖を有する炭素原子数4～20、好ましくは6～12の脂肪族ジアミンが好ましい。

[0015] 直鎖脂肪族ジアミン成分単位の具体的な例としては、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンが挙げられる。これらの中でも、1, 6-ジアミノヘキサンを50～100モル%含むことが好ましい。

[0016] また、側鎖を有する直鎖脂肪族ジアミン成分単位の具体的な例としては、2-メチル-1, 5-ジアミノペタン、2-メチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、2-メチル-1, 9-ジアミノノナン、2-メチル-1, 10-ジアミノデカン、2-メチル-1, 11-ジアミノウンデカン等が挙げられる。この中では、2-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、2-メチル-1, 9-ジアミノノナンが好ましい。

[0017] 本発明で用いるポリアミド樹脂(A)は公知の方法で製造可能であり、ジカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合により製造することができる。例えば、上記のジカルボン酸成分とジアミン成分とをWO03/085029に記載されているように、触媒の存在下に加熱することにより低次縮合物を得、次いでこの低次縮合物の溶融物に剪断応力を付与することにより重縮合することで製造することができる。

[0018] 本発明で用いられるポリアミド樹脂(A)は、温度25°C、96. 5%硫酸中で測定した極限粘度[η]が、0. 5～0. 9[dL/g]、好ましくは0. 6～0. 9[dL/g]、さらに0. 7～0. 9[dL/g]であることが好ましい。このような範囲にある場合、成形時の流動性に優れる。また、通常DSCで測定した融点は260～350°C、特に290～335°Cが好ましい。このような範囲にあるポリアミド樹脂は、特に優れた耐熱性を有する。

[0019] [無機充填材(B)]

本発明で使用する無機充填材(B)としては、纖維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機補強材を使用することができる。さらに詳述すると、無機充填材としては、ガラス纖維、金属被覆ガラス纖維、セラミックス纖

維、炭素繊維、金属炭化物繊維、金属硬化物繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維などの無機繊維が挙げられる。このような繊維状の充填剤としては特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、組成物の成形性が向上すると共に、樹脂組成物から形成される成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常0.1～20mm、好ましくは0.3～6mmの範囲にあり、アスペクト比(L(繊維の平均長)／D(繊維の平均外径))が、通常10～2000、好ましくは30～600の範囲であり、平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。

[0020] [白色顔料(C)]

本発明で使用する白色顔料(C)としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミナなどが上げられる。

これらの白色顔料は、単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの白色顔料はシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。たとえばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン系化合物で表面処理されていてもよい。白色顔料としては特に酸化チタンが好ましく、酸化チタンを使用することにより反射率、隠蔽性といった光学特性が向上する。また酸化チタンはルチル型が好ましい。また酸化チタンの粒子径は0.05～2.0μm、好ましくは0.05～0.7μmである。

[0021] [紫外線吸収剤(D)]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、特定の紫外線吸収剤(D)または、紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)を添加することにより、ポリアミド樹脂組成物を成形して得られる反射板の変色の防止、および反射率の低下を少なくできる。

[0022] 本発明における紫外線吸収剤(D)は、窒素雰囲気下で温度25℃から340℃まで20℃／分で昇温した後に、温度340℃で10分間保持したときの紫外線吸収剤(D)の加熱質量減少率が0～50質量%、好ましくは0～40質量%，さらに0～30質量%であることが好ましい。

[0023] また紫外線吸収剤(D)としては、特にベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物またはベンゾフェノン系化合物から選ばれる少なくとも1種以上からなることが好ましい。

[0024] このような紫外線吸収剤として具体的には、2-[2‘-Hydroxy-3‘-(3“, 4“, 5“, 6“-tetra hydrophthalimidemethyl)-5‘-methylphenyl]-benzotriazole、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-[4, 6-Bis(2, 4-dimethylphenyl)-1, 3, 5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy)phenol、などが上げられる。

[0025] [ヒンダートアミン系化合物(E)]

本発明では、上記の紫外線吸収剤(D)とヒンダートアミン系化合物(E)を併用することで、より高い光安定性を得ることができる。

本発明におけるヒンダートアミン系化合物(E)は、窒素雰囲気下で温度25°Cから340°Cまで20°C／分で昇温した後に、温度340°Cで10分間保持したときのヒンダートアミン系化合物(E)の加熱質量減少率が0～50質量%、好ましくは0～40質量%，さらに0～30質量%であることが好ましい。

[0026] このようなヒンダートアミン系化合物(E)として具体的には、N, N', N", N''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10ジアミン、ポリ[(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]]、などが上げられる。

[0027] [添加剤]

本発明では、発明の効果を損なわない範囲で、用途に応じて、以下の添加剤、すなわち、酸化防止剤(フェノール類、アミン類、イオウ類、リン類等)、熱安定剤(ラクトン化合物、ビタミンE類、ハイドロキノン類、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物等)、光安定剤(ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾフェノン類、ベンゾエート類、ヒンダードアミン類、オギザニド類等)、他の重合体(オレフィン類、変性ポリオレフィン類、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体、プロピ

レン・1-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルフォン、ポリフェニレンオキシド、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、LCP等)、難燃剤(臭素系、塩素系、リン系、アンチモン系、無機系等)蛍光増白剤、可塑剤、増粘剤、帶電防止剤、離型剤、顔料、核剤等の、種々公知の配合剤を添加することができる。

[0028] [本発明のポリアミド樹脂組成物]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記の各成分を、公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラー・ブレンダーなどで混合する方法、あるいは混合後さらに一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサーなどで溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法により製造することができる。

[0029] また、本発明のポリアミド樹脂組成物はポリアミド樹脂(A)が、ポリアミド樹脂(A)、無機充填剤(B)および白色顔料(C)の合計量100質量%に対して30ー80質量%、好ましくは40ー70質量%、さらに45ー65質量%であることが好ましい。

[0030] また、無機充填剤(B)は、ポリアミド樹脂(A)、無機充填材(B)および白色顔料(C)の合計量100質量%に対して、10ー60質量%、好ましくは15ー50質量%、さらに20ー40質量%の割合で添加するのが好ましい。

[0031] また、白色顔料(C)は、ポリアミド樹脂(A)、無機充填材(B)および白色顔料(C)の合計量100質量%に対して、5ー50質量%、好ましくは5ー40質量%、さらに5ー35質量%の割合で添加するのが好ましい。

[0032] また、紫外線吸収剤(D)は、ポリアミド(A)100質量部に対して0.05ー3質量部、さらに0.05ー2質量部の割合で添加するのが好ましい。

[0033] また、ヒンダートアミン系化合物(E)は、ポリアミド(A)100質量部に対して0.05ー3質量部、さらに0.05ー2質量部の割合で添加するのが好ましい。

[0034] 上記のような方法で得られる本発明のポリアミド樹脂組成物は、光の反射率、耐熱性、エポキシ樹脂等の封止用樹脂との密着性に優れるとともに、屋内および屋外にて反射板として使用した際に、反射率の低下が少なく、反射板として好適に使用することができる。さらに、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形して得た、長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの成形物を、温度130°Cのエアーオーブン中に20分間放置した

後、スパン26mm、曲げ速度5mm／分で、温度130°Cの雰囲気中で測定して得られた曲げ弾性率は、4500MPa～12000MPa、好ましくは4500MPa～10000MPaであり、インサート成形時に十分な剛性が得られることから、インサート成形したものに、剥離等の使用上の問題が生じない。

[0035] [反射板、発光ダイオード素子用反射板]

本出願明細書において使用する「反射板」なる語には、「板」なる漢字を使用しているが、この語の概念は「板」状の形態を有するのみに限定されず、少なくとも光を放射する方向の面が開放された、または開放されていないケーシングやハウジング一般を包括し、より具体的には、箱状または函状の形態を有するもの、漏斗状の形態を有するもの、お椀状の形態を有するもの、パラボナ状の形態を有するもの、円柱状の形態を有するもの、円錐状の形態を有するもの、ハニカム状の形態を有するもの等、板(平面、球面、曲面等の面)を光を反射する面として有する三次元形状一般をも包含する。

[0036] 本発明において、LED素子用反射板は、通常ポリアミド樹脂、またはポリアミド樹脂と無機充填材とを含んでなる樹脂組成物を射出成形(フープ成形等の金属のインサート成形)、溶融成形、押出し成形、インフレーション成形、ブロー成形等の加熱成形により、所望の形態に賦形される。本発明においてLED反射板は、通常、LED素子とその他の部品と、封止用樹脂により封止、接合、接着等が行われる。

[0037] また、本発明のポリアミド樹脂組成物および反射板はLED用途のみならず、その他の光線を反射する用途にも適応することができる。具体的な例としては、各種電気電子部品、室内照明、天井照明、屋外照明、自動車照明、表示機器、ヘッドライト等の発光装置用の反射板として使用できる。

[0038] また、反射板の成形は、本発明の反射板用ポリアミド樹脂組成物を加熱溶融した後所望の形態に賦型し、冷却することにより製造することができる。この賦型には、所望の形態を形成可能な金型内に上記本発明の樹脂組成物を溶融成形する方法などにより製造することができる。具体的には、射出成形法、圧縮成形法、押出し成形法等の公知の方法で、反射板に成形することができる。

[0039] また、本発明のポリアミド樹脂組成物から形成される反射板または発光ダイオード

素子用反射板は、メタルハライドランプにて40mW/cm²で48時間、光を照射した前後での、波長470nmの光の反射率を測定することで求めた反射保持率が80～100%、好ましくは80～90%、さらに82～85%であることが好ましい。

実施例

[0040] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例において、各物性値の測定および評価は以下の方法で行った。

[極限粘度[η]]

ポリアミド樹脂0.5gを96.5%硫酸溶液50mlに溶解し、ウベローデ粘度計を使用し、25°C±0.05°Cの条件下で試料溶液の流下秒数を測定し、以下の式に基づき算出した。

$$[\eta] = \eta_{SP} / [C(1 + 0.205 \eta_{SP})], \eta_{SP} = (t - t_0) / t_0$$

[η]:極限粘度(dl/g)、η_{SP}:比粘度、C:試料濃度(g/dl)、t:試料溶液の流下秒数(秒)、t₀:ブランク硫酸の流下秒数(秒)

[融点]

PerkinElmer社製DSC7を用いて、一旦330°Cで5分間保持し、次いで10°C/分の速度で23°Cまで降温せしめた後、10°C/分で昇温した。このときの融解に基づく吸熱ピークを融点とした。

[0041] [曲げ弾性率]

射出成形で調製した長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの試験片を用いて、スパン26mm、曲げ速度5mm/分、温度130°C雰囲気中で曲げ試験を行い、曲げ弾性率を測定した。

成形機:(株)ソディック プラスティック社製、ツバールTR40S3A

シリンダー温度:335°C

金型温度:120°C

曲げ試験機:INTESCO社製 205

[反射率]

射出成形にて作成した、厚み2mmの試験片を用いて470nm、520nm、650nmの

波長の反射率を測定した。評価は反射率85%以上を:○、85未満を:×とした。成形機:東芝機械(株)製IS-55EPN(シリンダー温度335°C、金型温度120°C)
反射率測定器:ミノルタ(株)CM3500d

[0042] [剥離性評価]

長さ3mm、幅2.5mm、高さ2mmのカップ状の成形品をフープ成形し、フープ材とカップ状成形品の接触部位に水性インクを垂らし、毛細管現象による水性インクのカップ状成形品とフープ材の接触面への浸入の有無を調べた。評価は染込みなし:○、染込みあり:×とした。

[加熱質量減少率]

紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)の加熱質量減少率は、熱重量分析法(TG)で、窒素雰囲気下において温度25°Cから340°Cまで昇温速度20°C/分で昇温した後、340°Cで10分間保持したときのTG曲線を調べ、以下の式に基づき紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)それぞれについて、加熱前後での質量の減少率を算出した。

$$\text{加熱質量減少率(%)} = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

W1:加熱前の質量

W2:加熱後の質量

[0043] [反射保持率]

厚さ2mmの試験片を射出成形機で作成し、該試験片に、メタルハライドランプにて40mW/cm²で、48時間の光を照射した前後の、波長470nmの光の反射率を測定し、光照射前の反射率に対する照射後の値の比率を、以下の式に基づき算出した。

$$\text{反射保持率(%)} = (R1 - R2) / R1 \times 100$$

R1:メタルハライドランプによる光照射前の、波長470nmの光の反射率

R2:メタルハライドランプによる光照射後の、波長470nmの光の反射率

成形機:東芝機械(株)製IS-55EPN(シリンダー温度335°C、金型温度120°C)

光照射装置:大日本プラスチック(株)製、アイ・スーパーUVテスター(40mW/cm², 48h)

反射率測定器:ミノルタ(株)CM3500d

[0044] [実施例1, 2、比較例1]

ポリアミド樹脂(A1)、無機充填材(B)および白色顔料(C)を表1に示す割合でタンブラーープレンダーを用いて混合し、二軸ベント付押出し機((株)プラスチック工学研究所製BT-40)に装入し、設定温度320°Cで溶融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物について各物性を評価した結果を表1に示す。

ポリアミド樹脂(A1)

組成:ジカルボン酸成分単位(テレフタル酸/62.5モル%、アジピン酸/37.5モル%)、ジアミン成分単位(1,6-ジアミノヘキサン/100モル%)

極限粘度[η]:0.8dl/g

融点:320°C

無機充填材(B):ガラス纖維(長さ3mm、アスペクト比300)

白色顔料(C):酸化チタン(粉末状、平均粒径0.21μm)

[0045] [比較例2, 3]

ポリアミド樹脂(A1)を(A2)に変えた以外は実施例1と同様に行って、ペレット状樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物について各物性を評価した結果を表1に示す。

ポリアミド樹脂(A2)

組成:ジカルボン酸成分単位(テレフタル酸/62.5モル%、アジピン酸/37.5モル%)、ジアミン成分(1,6-ジアミノヘキサン/100モル%)

極限粘度[η]:1.0dl/g

融点:320°C

[0046] [実施例3~6, 比較例4, 5]

ポリアミド樹脂(A1)100質量部に対して、紫外線吸収剤(D1)および(D2)、ヒンダートアミン系化合物(D3)および(D4)を、表1に記載の割合で加えた以外は、実施例2と同様に行って、ペレット状の樹脂組成物を得た。

次いで、得られた反射板用樹脂組成物について各物性を評価した結果を表1に示す。

[0047] 紫外線吸収剤(D1) : 2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]ーフェノール
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:TINUVIN 1577FF(加熱質量減少率 20%)

[0048] 紫外線吸収剤(D2) : Ethanediamide, N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl)-ethanediamine
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:TINUVIN312(加熱質量減少率100%)

[0049] ヒンダートアミン系化合物(D3) : N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10ジアミン(A)と、
コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物(B)との混合物
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:CHIMASSORB119FL(加熱質量減少率 10%)

[0050] ヒンダートアミン系化合物(D4) : ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製、商品名:CHIMASSORB944FDL(加熱質量減少率 4%)

[0051] [表1]

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリアミド樹脂 (A 1)	質量%	60	60	60	60	60	60	67	0	0	60	60
ポリアミド樹脂 (A 2)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	67	60	0	0
極限粘度 [η]	d ₁ / g	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1	0.8	0.8
無機充填材 (B)	質量%	30	25	25	25	25	25	25	22	22	30	25
白色顔料 (C)	質量部	11	15	15	15	15	15	15	11	11	15	15
紫外線吸収剤 (D 1)	質量部	0	0	0.3	0.4	0.3	0.4	0	0	0	0	0
紫外線吸収剤 (D 2)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0
ヒンダートアミン系化合物 (D 3)	質量部	0	0	0.6	0.8	0	0	0	0	0	0.6	0.8
ヒンダートアミン系化合物 (D 4)	質量部	0	0	0	0	0.6	0	0	0	0	0	0
曲げ弾性率	MP a	6000	5000	5000	5000	5000	5000	4000	4000	6000	5000	5000
剥離性	—	○	○	○	○	○	○	×	×	充填不良	○	○
反射率	470 nm	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	520 nm	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	650 nm	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反射保持率	%	未測定	78	82	83	84	80	未測定	未測定	78	78	78

産業上の利用可能性

[0052] 本発明による機械強度、耐熱性に優れ、高い光線反射率、光遮蔽性、および耐光性を有するポリアミド樹脂組成物は、LED用反射板、各種電気電子部品、室内照明、天井照明、屋外照明、自動車照明、表示機器、ヘッドライト等の発光装置用の反射板として好適に使用することができる。

請求の範囲

[1] (i) テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位30ー100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ー70モル%、および／または炭素原子数4ー20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0ー70モル%からなるジカルボン酸成分単位(aー1) (但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は100モル%である)と、(ii)ジアミン成分単位として、炭素原子数4ー20の直鎖脂肪族ジアミン成分単位および／または炭素原子数4ー20の側鎖を有する脂肪族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位(aー2) 100モル%からなるポリアミド樹脂(A) 30ー80質量%、無機充填材(B) 10ー60質量%、および白色顔料(C) 5ー50質量%を含む樹脂組成物であり、該樹脂組成物を射出成形した成形物の温度130°Cの曲げ弾性率が4500MPaー12000MPaであるポリアミド樹脂組成物。

[2] (i) テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位30ー100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0ー70モル%、および／または炭素原子数4ー20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0ー70モル%からなるジカルボン酸成分単位(aー1) (但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は100モル%である)と、(ii)ジアミン成分単位として、炭素原子数4ー20の直鎖脂肪族ジアミン成分単位および／または炭素原子数4ー20の側鎖を有する脂肪族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位(aー2) 100モル%からなるポリアミド樹脂(A) 30ー80質量%、無機充填材(B) 10ー60質量%および白色顔料(C) 5ー50質量%を含む樹脂組成物であり、該樹脂組成物が窒素雰囲気下、温度340°Cで10分間保持した場合の加熱質量減少率が50質量%以下である紫外線吸収剤(D) または、紫外線吸収剤(D)およびヒンダートアミン系化合物(E)を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

[3] 紫外線吸収剤(D)が、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物またはベンゾフェノン系化合物から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項2に記載のポリアミド樹脂組成物。

[4] ポリアミド樹脂(A)の極限粘度[η]が0.5ー0.9d1/gの範囲にあり、融点が260ー350°Cである請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物。

[5] ポリアミド樹脂(A)のジアミン成分単位(aー2)が、1,6-ジアミノヘキサン、1,10-ジ

アミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンから選ばれる少なくとも1種以上を含んでなる請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物。

- [6] 無機充填材(B)が、ガラス纖維である請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [7] 白色顔料(C)が、酸化チタンである請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [8] 請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物から形成される反射板。
- [9] 請求項1乃至請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物から形成される発光ダイオード素子用反射板。
- [10] 反射保持率が80%以上であることを特徴とする、請求項9に記載の発光ダイオード素子用反射板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L77/06, C08K3/00, C08K5/3467, C08K5/07, C08K5/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-294070 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021] to [0024]; examples 1 to 8 (Family: none)	1, 4-10 2, 3
Y	JP 2000-300131 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims 1 to 5; Par. No. [0007] (Family: none)	2, 3
A	JP 7-228776 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claims 1, 2; Par. No. [0023] (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2005 (11.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-157902 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims 1, 2 (Family: none)	1-10
P,X	JP 2004-75994 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0025] to [0028], [0034]; examples 1 to 5 & EP 1375578 A1 & US 2004/034152 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ C08L77/06, C08K3/00, C08K5/3467, C08K5/07,
C08K5/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁷ C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの。

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-294070 A (大塚化学株式会社) 2002. 10. 09, 請求項1-3, 【0021】-【0024】 実施例1-8 (ファミリーなし)	1, 4-10
Y		2, 3
Y	J P 2000-300131 A (吳羽化学工業株式会社) 2000. 10. 31, 請求項1-5, 【0007】 (ファミリーなし)	2, 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C. (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 7-228776 A (株式会社クラレ) 1995. 08. 29, 請求項1, 2, 【0023】 (ファミリー なし)	1-10
A	JP 6-157902 A (旭化成工業株式会社) 1994. 06. 07, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP 2004-75994 A (株式会社クラレ) 2004. 03. 11, 請求項1-6, 【0025】-【002 8】, 【0034】 , 実施例1-5 & EP 1375578 A1 & US 2004/034152 A	1-10